

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-243463

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

---

(51)Int. Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

---

(21)Application number : 11-041299 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1999 (72)Inventor : IMAI AKIRA  
SATO KATSUHIRO  
HIROSE HIDEKAZU  
TAKADA HOKUTO

---

(54) OPTICAL SEMICONDUCTOR ELECTRODEPHOTOELECTRIC CONVERTER AND PHOTOELECTRIC CONVERSION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently utilize sunlight by providing a photoelectric conversion layer of one kind or more of a tetracyanoanthraquinodimethan compound and a perylene compound on the surface of a metal oxide semiconductor.

SOLUTION: This tetracyanoanthraquinodimethan compound is shown in a formula I. In the formula IR<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are a hydrogen atomalkyl grouparyl groupalkyl groupalkoxyalkyl group or acyl group; n is 0 or 1. This perylene compound is shown in a formula II. In the formula II R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are a group represented by a formula III etc.; when the R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are a group represented by the formula IIII is 0. In the formula IIIR<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are an aliphatic grouparomatic group or heterocyclic group; these may be substituted by a substituent. A<sub>1</sub> represents a bivalent aliphatic grouparomatic group or heterocyclic group; these may be substituted by a substituent.

---

### CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]An optical semiconductor electrode having a photoelectric

conversion layer by at least one sort chosen from a perylene compound expressed with a tetracyano anthra quinodimethane compound and following general formula (II) which are expressed with following general formula (I) on the surface of a metal oxide semiconductor.

General formula (I)

[Formula 1]

In said general formula (I)  $R^1$  and  $R^2$  It may be mutually the same and may differ a hydrogen atom an alkyl group an aryl group an aralkyl group an alkoxyalkyl group or an acyl group may be expressed and these may form the annular group of the following structure mutually. n expresses 0 or 1.

[Formula 2]

General formula (II)

[Formula 3]

In said general formula (II)  $R^3$  and  $R^4$  Expressing the basis expressed with either following general formula (III) - (IX) these may be mutually the same it may differ and at least one side expresses the basis expressed with either following general formula (III) - (VII) and (IX). 1 expresses 0-12 when it is a basis which expresses 0 when  $R^3$  and  $R^4$  are the bases expressed with either following general formula (III) - (VIII) and is expressed with following general formula (IX).

General formula (III)

[Formula 4]

In said general formula (III)  $R^5$  and  $R^6$  may be mutually the same it may differ an aliphatic group an aromatic group or a heterocycle group is expressed and these may be replaced by the substituent.  $A^1$  expresses a divalent aliphatic group aromatic group or heterocycle group and these may be replaced by the substituent.

General formula (IV)

[Formula 5]

In said general formula (IV)  $A^2$  expresses a divalent aliphatic group aromatic group or heterocycle group and these may be replaced by the

substituent.  $R^7$  and  $R^8$  may be mutually the same and it may differ. A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1-20- $(CH_2)_pCOOR^{18}$ -( $CH_2$ ) $_pSO_3R^{19}$  or  $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$  is expressed.  $R^{18}R^{19}R^{20}$  and  $R^{21}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20.  $p$  expresses the integer of 0-20.

General formula (V)

[Formula 6]

In said general formula (V)  $A^3$  expresses a single bond or a divalent aliphatic group, an aromatic group or a heterocycle group and these may be replaced by the substituent.  $R^9$  expresses an aliphatic group, an aromatic group or a heterocycle group and these may be replaced by the substituent.  $R^{10}$  A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1-20- $(CH_2)$  Express  $_pCOOR^{18}$ -( $CH_2$ ) $_pSO_3R^{19}$  or  $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$ .  $R^{18}R^{19}R^{20}$  and  $R^{21}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20.  $p$  expresses the integer of 0-20.

General formula (VI)

[Formula 7]

In said general formula (VI)  $A^4$  expresses a divalent aliphatic group, an aromatic group or heterocycle group and these may be replaced by the substituent.  $X$  expresses an oxygen atom, a sulfur atom or  $>NR^{22}$ .  $R^{11}$  and  $R^{12}$  A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1-20- $(CH_2)$  Express  $_pCOOR^{18}$ -( $CH_2$ ) $_pSO_3R^{19}$  or  $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$ .  $R^{18}R^{19}R^{20}R^{21}$  and  $R^{22}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20.  $p$  expresses the integer of 0-20.

General formula (VII)

[Formula 8]

In said general formula (VII)  $A^5$  expresses a single bond or a divalent aliphatic group, an aromatic group or a heterocycle group and these may be replaced by the substituent.  $R^{13}$  expresses a divalent aliphatic group, an aromatic group or heterocycle group and these may be replaced by the substituent.  $R^{14}$  A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1-20- $(CH_2)$  Express  $_pCOOR^{18}$ -( $CH_2$ ) $_pSO_3R^{19}$  or  $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$ .  $R^{18}R^{19}R^{20}$  and  $R^{21}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20.  $p$  expresses the integer of 0-20.

General formula (VIII)

[Formula 9]

In said general formula (VIII) A<sup>6</sup> expresses a divalent aliphatic group, aromatic group or heterocycle group and these may be replaced by the substituent. Y expresses -COOH-SOOH or -NH<sub>2</sub>.

General formula (IX)

[Formula 10]

In said general formula (IX) X expresses two hydrogen atoms or Mg, Zn, Fe, Co, nickel, Cu, Ru, Sn, Ti, O, V, Al, aluminum, (OH), Ga, (OH) or In, (OH). R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> and R<sup>17</sup> express a hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1-12, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOH or -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>. m and n express the integer of 0-12.

[Claim 2] The optical semiconductor electrode according to claim 1 whose tetracyano anthra quinodimethane compound expressed with said general formula (I) is a tetracyano anthra quinodimethane compound expressed with a following general formula (I-a).

A general formula (I-a)

[Formula 11]

In said general formula (I-a) Me expresses a methyl group. n expresses 0 or 1.

[Claim 3] The optical semiconductor electrode according to claim 1 or 2 whose metal oxide semiconductor is at least one sort chosen from titanium oxide, tin oxide, tungstic oxide, zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, nickel oxide, cobalt oxide and strontium titanate.

[Claim 4] A photoelectric conversion device which has at least a connecting means which connects an electrode of a couple contacted to an electrolyte and an electrode of this couple so that energization is possible and is characterized by at least one side of an electrode of this couple being the optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 3.

[Claim 5] It is the photoelectric conversion method of contacting an electrode of a couple mutually connected so that energization was possible to an electrolyte and producing a photoelectric conversion reaction by irradiating at least one side of an electrode of this couple. A photoelectric conversion method that an electrode with which light is irradiated is characterized by being the optical semiconductor

electrode according to any one of claims 1 to 3.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optical semiconductor electrode to which the specific compound was made to stick on the surface of a metal oxide semiconductor the photoelectric conversion device using it and the photoelectric conversion method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years use of sunlight attracts attention as an energy resource replaced with fossil fuels such as petroleum and coal. As a device which transforms light energy into electrical energy directly the dry type solar cell in which pn junction was formed on inorganic semiconductor such as silicon and gallium arsenide is known well and it is put in practical use as a power supply of the object for remote places or a portable electronic device etc. However conversion efficiency with these expensive solar cells is acquired.

On the other hand since the energy and cost which manufacture takes are very high there is a problem that it is difficult to use as an energy resource.

[0003] The wet solar cell which on the other hand used the photoelectrochemical reaction which occurs by the interface of a semiconductor and an electrolytic solution as an option which transforms light energy into electrical energy is known. As compared with the above-mentioned silicon gallium arsenide etc. metal oxide semiconductors used here such as titanium oxide tin oxide and a zinc oxide can be manufactured at far low energy and cost and are expected as a future energy conversion material. However since a stable metal oxide semiconductor like titanium oxide has the band gap as large as not less than 3 eV only about 4% of ultraviolet radiation of sunlight can be used and the way things stand high conversion efficiency cannot be expected. On the surface of these metal oxide semiconductors as sensitizing dye Thence cyanine dye and a xanthene dye organic coloring matter (H. -- Tsubomura et al. Nature. 261 and 402 (1976).) such as coumarin coloring matter M. To make Matsumura et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 502533 (1977) JP10-92477A JP10-93118A etc. adsorb and to carry out spectral sensitization is

tried. However when the above-mentioned cyanine dye, xanthene dye, coumarin coloring matter etc. are used there is a problem that photoelectric conversion efficiency is not enough.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves many problems in said former and makes it a technical problem to attain the following purposes. That is, this invention can carry out available [ of the sunlight ] efficiently and is excellent in photoelectric conversion efficiency, stability, endurance etc. and an object of this invention is to provide the photoelectric conversion device and the photoelectric conversion method of excelling in photoelectric conversion efficiency using the optical semiconductor electrode which can be manufactured cheaply and easily and this optical semiconductor electrode.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Said The means for solving a technical problem is as follows. That is, it is an optical semiconductor electrode having a photoelectric conversion layer by at least one sort chosen as the surface of <1> metal oxide semiconductor from a perylene compound expressed with a tetracyano anthra quinodimethane compound and following general formula (II) which are expressed with following general formula (I).

General formula (I)

[0006]

[Formula 12]

[0007] In said general formula (I)  $R^1$  and  $R^2$  It may be mutually the same and may differ, a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkyl group, an alkoxyalkyl group or an acyl group may be expressed and these may form the annular group of the following structure mutually. n expresses 0 or 1.

[0008]

[Formula 13]

[0009] General formula (II)

[Formula 14]

[0010] In said general formula (II)  $R^3$  and  $R^4$  Expressing the basis expressed with either following general formula (III) - (IX) these may be mutually the same, it may differ and at least one side expresses the basis

expressed with either following general formula (III) - (VII) and (IX).  
 1 expresses 0-12 when it is a basis which expresses 0 when  $R^3$  and  $R^4$  are  
 the bases expressed with either following general formula (III) -  
 (VIII) and is expressed with following general formula (IX).

General formula (III)

[0011]

[Formula 15]

[0012] In said general formula (III)  $R^5$  and  $R^6$  may be mutually the same it  
 may differ an aliphatic group an aromatic group or a heterocycle group is  
 expressed and these may be replaced by the substituent.  $A^1$  expresses a  
 divalent aliphatic group aromatic group or heterocycle group and these may  
 be replaced by the substituent.

General formula (IV)

[0013]

[Formula 16]

[0014] In said general formula (IV)  $A^2$  expresses a divalent aliphatic  
 group aromatic group or heterocycle group and these may be replaced by the  
 substituent.  $R^7$  and  $R^8$  may be mutually the same and it may differ a  
 hydrogen atom a halogen atom the alkyl group of the carbon numbers 1-20-  
 $(CH_2)_p COOR^{18} - (CH_2)_p SO_3R^{19}$  or  $-(CH_2)_p R^{20}R^{21}$  is expressed.  $R^{18}R^{19}R^{20}$  and  $R^{21}$   
 express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20.  $p$   
 expresses the integer of 0-20.

General formula (V)

[0015]

[Formula 17]

[0016] In said general formula (V)  $A^3$  expresses a single bond or a  
 divalent aliphatic group an aromatic group or a heterocycle group and these  
 may be replaced by the substituent.  $R^9$  expresses an aliphatic group an  
 aromatic group or a heterocycle group and these may be replaced by the  
 substituent.  $R^{10}$  A hydrogen atom a halogen atom the alkyl group of the  
 carbon numbers 1-20-  $(CH_2)_p$  Express  $_p COOR^{18} - (CH_2)_p SO_3R^{19}$  or  $-(CH_2)_p NR^{20}R^{21}$ .  
 $R^{18}R^{19}R^{20}$  and  $R^{21}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon  
 numbers 1-20.  $p$  expresses the integer of 0-20.

General formula (VI)

[0017]

[Formula 18]

[0018] In said general formula (VI)  $A^4$  expresses a divalent aliphatic group, an aromatic group, or a heterocycle group, and these may be replaced by a substituent.  $X$  expresses an oxygen atom, a sulfur atom, or  $>NR^{22}$ .  $R^{11}$  and  $R^{12}$  are a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group of the carbon numbers 1-20,  $-(CH_2)_p$ ,  $COOR^{18}$ ,  $-(CH_2)_pSO_3R^{19}$ , or  $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$ .  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ , and  $R^{22}$  express an alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20.  $p$  expresses an integer of 0-20.

General formula (VII)

[0019]

[Formula 19]

[0020] In said general formula (VII)  $A^5$  expresses a single bond or a divalent aliphatic group, an aromatic group, or a heterocycle group, and these may be replaced by a substituent.  $R^{13}$  expresses a divalent aliphatic group, an aromatic group, or a heterocycle group, and these may be replaced by a substituent.  $R^{14}$  is a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group of the carbon numbers 1-20,  $-(CH_2)_p$ ,  $COOR^{18}$ ,  $-(CH_2)_pSO_3R^{19}$ , or  $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$ .  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ , and  $R^{21}$  express an alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20.  $p$  expresses an integer of 0-20.

General formula (VIII)

[0021]

[Formula 20]

[0022] In said general formula (VIII)  $A^6$  expresses a divalent aliphatic group, an aromatic group, or a heterocycle group, and these may be replaced by a substituent.  $Y$  expresses  $-COOH$ ,  $-SOOH$ , or  $-NH_2$ .

General formula (IX)

[0023]

[Formula 21]

[0024] In said general formula (IX)  $X$  expresses two hydrogen atoms or Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Sn, Ti, V, O, aluminum, (OH), Ga, (OH), or In, (OH).  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ , and  $R^{17}$  express a hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1-12,  $-(CH_2)_m$ ,  $COOH$ , or  $-(CH_2)_mNH_2$ .  $m$  and  $n$  express the integer of 0-12.



<2> A tetracyano anthra quinodimethane compound expressed with said general formula (I) is an optical semiconductor electrode given in the above <1> which is a tetracyano anthra quinodimethane compound expressed with a following general formula (I-a).

General formula (I-a)

[0025]

[Formula 22]

[0026] In said general formula (I-a) Me expresses a methyl group. n expresses 0 or 1.

<3> metal oxide semiconductors are optical semiconductor electrodes given in the above <1> or <2> which is at least one sort chosen from titanium oxide, tin oxide, tungstic oxide, zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, nickel oxide, cobalt oxide, and strontium titanate.

It has at least a connecting means which connects the electrode of the couple contacted to <4> electrolytes, and the electrode of this couple so that energization is possible, and at least one side of the electrode of this couple is a photoelectric conversion device characterized by being an optical semiconductor electrode of a statement from the above <1> at either of <3>.

<5> An electrode of a couple mutually connected so that energization was possible is contacted to an electrolyte. By irradiating at least one side of an electrode of this couple, it is the photoelectric conversion method of producing a photoelectric conversion reaction, and an electrode with which light is irradiated is the photoelectric conversion method characterized by being an optical semiconductor electrode of a statement from the above <1> at either of <3>.

[0027]

[Embodiment of the Invention] (Optical semiconductor electrode) The optical semiconductor electrode of this invention has a photoelectric conversion layer by at least one sort chosen from the perylene compound expressed with the tetracyano anthra quinodimethane compound and following general formula (II) which are expressed with following general formula (I) on the surface of a metal oxide semiconductor.

[0028] - metal oxide semiconductor - As said metal oxide semiconductor, there is no restriction in particular, and it can choose suitably according to the purpose, for example, titanium oxide, tin oxide, tungstic oxide, zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, strontium titanate, etc. are mentioned. These may be used by an one-sort independent and may use two or more sorts together. Especially in this invention, the

reasons of a photoelectric transfer characteristic chemical stability manufacture ease etc. to titanium oxide is preferred also in these.

[0029] About the shape of said metal oxide semiconductor structure and a size there is no restriction in particular and it can choose suitably according to the purpose. For example as a structure of said metal oxide semiconductor It may be the structure which consists only of this metal oxide semiconductor and may be the structure in which the thin film layer of this metal oxide semiconductor was formed on conductive base material such as plate such as transparent electrode such as ITO glass and Nesa glass platinum copper and black lead or a mesh electrode.

[0030] - photoelectric conversion layer - The surface of said metal oxide semiconductor is adsorbed in at least one sort chosen from the perylene compound expressed with the tetracyano anthra quinodimethane compound and following general formula (II) which are expressed with following general formula (I) and said photoelectric conversion layer is formed in it.

General formula (I)

[0031]

[Formula 23]

[0032] In said general formula (I)  $R^1$  and  $R^2$  It may be mutually the same and may differ a hydrogen atom an alkyl group an aryl group an aralkyl group an alkoxyalkyl group or an acyl group may be expressed and these may form the annular group of the following structure mutually. n expresses 0 or 1.

[0033]

[Formula 24]

General formula (II)

[Formula 25]

[0034] In said general formula (II)  $R^3$  and  $R^4$  Expressing the basis expressed with either following general formula (III) - (IX) these may be mutually the same it may differ and at least one side expresses the basis expressed with either following general formula (III) - (VII) and (IX). 1 expresses 0 - when it is a basis which expresses 0 when  $R^3$  and  $R^4$  are the bases expressed with either following general formula (III) - (VIII) and is expressed with following general formula (IX).

General formula (III)

[0035]

[Formula 26]

[0036] In said general formula (III)  $R^5$  and  $R^6$  may be mutually the same it may differ an aliphatic group an aromatic group or a heterocycle group is expressed and these may be replaced by a substituent.  $A^1$  expresses a divalent aliphatic group an aromatic group or a heterocycle group and these may be replaced by a substituent.

General formula (IV)

[0037]

[Formula 27]

[0038] In said general formula (IV)  $A^2$  expresses a divalent aliphatic group aromatic group or heterocycle group and these may be replaced by the substituent.  $R^7$  and  $R^8$  may be mutually the same and it may differ A hydrogen atom a halogen atom the alkyl group of the carbon numbers 1-20-  $(CH_2)_p COOR^{18}-(CH_2)_p SO_3R^{19}$  or  $-(CH_2)_p NR^{20}R^{21}$  is expressed.  $R^{18}R^{19}R^{20}$  and  $R^{21}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20.  $p$  expresses the integer of 0-20.

General formula (V)

[0039]

[Formula 28]

[0040] In said general formula (V)  $A^3$  expresses a single bond or a divalent aliphatic group an aromatic group or a heterocycle group and these may be replaced by the substituent.  $R^9$  expresses an aliphatic group an aromatic group or a heterocycle group and these may be replaced by the substituent.  $R^{10}$  A hydrogen atom a halogen atom the alkyl group of the carbon numbers 1-20-  $(CH_2)_p COOR^{18}-(CH_2)_p SO_3R^{19}$  or  $-(CH_2)_p NR^{20}R^{21}$ .  $R^{18}R^{19}R^{20}$  and  $R^{21}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20.  $p$  expresses the integer of 0-20.

General formula (VI)

[0041]

[Formula 29]

[0042] In said general formula (VI)  $A^4$  expresses a divalent aliphatic

grouparomatic groupor heterocycle groupand these may be replaced by the substituent. X expresses an oxygen atom a sulfur atom or  $\text{NR}^{22}$ .  $\text{R}^{11}$  and  $\text{R}^{12}$  A hydrogen atom a halogen atom the alkyl group of the carbon numbers 1-20- $(\text{CH}_2)_p$  Express  $-\text{COOR}^{18}-$   $(\text{CH}_2)_p\text{SO}_3\text{R}^{19}$  or  $-(\text{CH}_2)_p\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$ .  $\text{R}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}\text{R}^{21}$  and  $\text{R}^{22}$  express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20. p expresses the integer of 0-20.

General formula (VII)

[0043]

[Formula 30]

[0044] In said general formula (VII)  $\text{A}^5$  expresses a single bond or a divalent aliphatic group an aromatic group or a heterocycle group and these may be replaced by a substituent.  $\text{R}^{13}$  expresses a divalent aliphatic group an aromatic group or a heterocycle group and these may be replaced by a substituent.  $\text{R}^{14}$  A hydrogen atom a halogen atom an alkyl group of the carbon numbers 1-20- $(\text{CH}_2)_p$  Express  $-\text{COOR}^{18}-$   $(\text{CH}_2)_p\text{SO}_3\text{R}^{19}$  or  $-(\text{CH}_2)_p\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$ .  $\text{R}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}$  and  $\text{R}^{21}$  express an alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20. p expresses an integer of 0-20.

General formula (VIII)

[0045]

[Formula 31]

[0046] In said general formula (VIII)  $\text{A}^6$  expresses a divalent aliphatic group aromatic group or heterocycle group and these may be replaced by the substituent. Y expresses  $-\text{COOH}-\text{SOOH}$  or  $-\text{NH}_2$ .

General formula (IX)

[0047]

[Formula 32]

[0048] In said general formula (IX) X expresses two hydrogen atoms or Mg Zn Fe Co nickel Cu Ru Sn SnO Ti O V O aluminum (OH) Ga (OH) or In (OH).  $\text{R}^{15}\text{R}^{16}$  and  $\text{R}^{17}$  express a hydrogen atom a halogen atom the alkyl group of the carbon numbers 1-12- $(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$  or  $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ . m and n express the integer of 0-12.

[0049] As a desirable example of a tetracyano anthra quinodimethane compound expressed with said general formula (I) the following compound (I-1-30) is mentioned. The example in  $n=0$  was shown in Table 1 and the example in  $n=1$  was shown in Table 2.

[0050]

[Table 1]

[0051]

[Table 2]

[0052] In this invention especially a tetracyano anthra quinodimethane compound that are points such as photoelectric conversion efficiency, an absorption wavelength region and an ease of manufacture and is expressed with a following general formula (I-a) also in these is preferred (compound expressed with said illustration compound (I-1)).

General formula (I-a)

[0053]

[Formula 33]

In said general formula (I-a) Me expresses a methyl group. n expresses 0 or 1.

[0054] A tetracyano anthra quinodimethane compound expressed with said general formula (I) For example it is compoundable by method to which the Anthraquinone derivative expressed with a following general formula (A) of a statement to JP63-104062A and malononitrile expressed with a following general formula (B) are made to reactor a method given in JP58-55450A etc.

[0055]

[Formula 34]

[0056]

[Formula 35]

[0057] Efficiently separation and since it is movable the tetracyano anthra quinodimethane compound expressed with said general formula (I) is efficient and can carry out spectral sensitization of the electric charge which it had an electronic receptiveness portion and an electron-donative portion and the absorption wavelength region is extended to the long wavelength region which is about 700 nm and was generated.

[0058] The following compound (II-1 - 13) is mentioned as a desirable

example of a perylene compound expressed with said general formula (II).

[0059]

[Formula 36]

[0060]

[Formula 37]

[0061]

[Formula 38]

[0062]

[Formula 39]

[0063]

[Formula 40]

[0064]

[Formula 41]

[0065]

[Formula 42]

[0066]

[Formula 43]

[0067]

[Formula 44]

[0068]

[Formula 45]

[0069]

[Formula 46]

[0070]

[Formula 47]

[0071]

[Formula 48]

[0072] In this invention a following general formula (IX-a) is held as a perylene compound expressed with said general formula (II).

General formula (IX-a)

[0073]

[Formula 49]

[0074] As a desirable example of a perylene compound expressed with said general formula (IX-a) the compound (IX-1 - 23) shown in Table 3 is mentioned.

[0075]

[Table 3]

In Table 3H<sub>2</sub> expresses two hydrogen atoms.

[0076] In the perylene compound which is said general formula (II) and is expressed R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are the same What is a basis expressed with either said general formula (III) - (IX) respectively is compoundable by for example making a 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic anhydride and the compound expressed with following general formula (III') - (IX') respectively react.

[0077]

[Formula 50].

[0078]

[Formula 51]

[0079]  
[Formula 52]

[0080]  
[Formula 53]

[0081]  
[Formula 54]

[0082]  
[Formula 55]

[0083]  
[Formula 56]

[0084] In a perylene compound which is said general formula (II) and is expressed  $R^3$  differs from  $R^4$  mutually. What is a basis expressed with either said general formula (III) - (IX) For example by making two sorts chosen from a 34910-perylene tetracarboxylic anhydride and a compound expressed with said general formula (III') - (IX') react. Or it is compoundable by making two sorts chosen from a compound expressed with 34910-perylene tetracarboxylic monoanhydride mono-metal salt and said general formula (III') - (IX') of a statement by United States patent 4th the No. 501 or 906 specification etc. react one by one.

[0085] A perylene compound expressed with said general formula (II) is excellent in chemical stability and endurance and is excellent in holdout in the surface of said metal oxide semiconductor and spectral sensitization can be carried out stably and efficient over a long period of time.

[0086] Formation of - photoelectric conversion layer - Said photoelectric conversion layer adds to a solvent at least one sort chosen from a perylene compound expressed with a tetracyano anthra quinodimethane compound expressed with said general formula (I) and said (II). It can form in the surface of this metal oxide semiconductor easily by immersing said metal oxide semiconductor into a solution which dissolved this.

[0087] As said solvent profitably there is no restriction and it can choose



from publicly known solvents suitably according to the purpose. For example, in an amide system, solvents such as ketone solvents such as alcoholic solvents such as methanol and isopropyl alcohol, acetone and methyl ethyl ketone, N,N-dimethylformamide and N-methyl pyrrolidone, water or these mixed solvents are mentioned. These may be used by an one-sort independent and may use two or more sorts together. Also in the amide system, solvents such as N,N-dimethylformamide are preferred. In this invention, it is the purpose of raising solubility to said at least one sort chosen from a perylene compound expressed with a tetracyano anthraquinodimethane compound expressed with said general formula (I) and said (II) of solvents and acid and alkali etc. may be added in this solvent.

[0088] In order to promote adsorption to said at least one sort chosen from a perylene compound expressed with a tetracyano anthraquinodimethane compound which may perform said immersion at a room temperature and is expressed with said general formula (I) and said (II) of metal oxide semiconductors, it may heat if needed.

[0089] After washing after said immersion using arbitrary solvents etc. by carrying out desiccation etc. An optical semiconductor electrode which has the photoelectric conversion layer by which at least one sort chosen from a perylene compound expressed with a tetracyano anthraquinodimethane compound expressed with said general formula (I) and said (II) was adsorbed and formed in the surface of said metal oxide semiconductor is obtained.

[0090] In a wide range of fields, a semiconductor electrode of this invention can be used conveniently, and can be used especially conveniently for the following photoelectric conversion devices and photoelectric conversion methods of this invention.

[0091] (Photoelectric conversion device) A photoelectric conversion device of this invention may have at least a connecting means which connects an electrode of a couple contacted to an electrolyte and an electrode of this couple so that energization is possible and also may have a means of others suitably selected if needed.

[0092] Also in an electrode of said couple, it is an optical semiconductor electrode of said this invention and another side is a counter electrode. As said counter electrode, to oxidation and reduction if stable, there will be no restriction in particular and according to the purpose, it can choose from a publicly known thing suitably, for example, transparent electrodes such as plates such as platinum, gold and black lead, ITO glass and Nesa glass etc. are mentioned.

[0093] A wire, rod, plate, printed film or a vacuum evaporation film etc. which restriction in particular does not have as long as it has a

function in which an electrode of said couple can be connected as said connecting means so that energization is possible and consists of conductive material such as a publicly known lead or various metal carbon and a metallic oxide is mentioned. This connecting means is connected to an electrode of said couple so that energization is possible.

[0094] As said electrolyte there is no restriction in particular and it can choose suitably according to the purpose. For example, salt such as potassium chloride, a lithium chloride and tetraethylammonium perchlorate. Nonaqueous solvent solution such as acids such as alkalis such as sodium hydroxide and potassium carbonate, sulfuric acid and chlorides, these mixtures, these solution or these alcohol and propylene carbonate etc. are mentioned. In this invention it is the purpose, such as attaining stabilization of the photoelectric current characteristic and a redox reagent which produces an oxidation-reduction reaction still more nearly reversibly [such as potassium iodide, iodine and p-benzoquinone] in said electrolyte may be added. A photoelectric conversion device of this invention can be used conveniently for a photoelectric conversion method of the following this inventions.

[0095] (A photoelectric conversion method) In a photoelectric conversion method of this invention an electrode of said couple mutually connected so that energization was possible is contacted to said electrolyte and a photoelectric conversion reaction is produced by irradiating at least one side of an electrode of this couple. [0096] In an electrode of said couple an electrode with which light is irradiated is an optical semiconductor electrode of said this invention and another side is said counterelectrode.

[0097]- In a photoelectric conversion device and a photoelectric conversion method of photoelectric conversion reaction this invention a photoelectric conversion reaction arises as follows. That is said optical semiconductor electrode and said counterelectrode are first immersed into said electrolyte (solution). Next monochromatic light of at least one sort of absorption wavelength regions chosen as said optical semiconductor electrode from a perylene compound expressed with a tetracyano anthra quinodimethane compound expressed with said general formula (I) and said general formula (II) Or an exposure of white light or multicolor light which includes one of the zones will transform such light energies into electrical energy.

[0098] According to a photoelectric conversion device and a photoelectric conversion method using a semiconductor electrode and this semiconductor electrode of this invention. Even if it irradiates with 300-700-nm

visible light as a light with which it irradiates especially good photoelectric conversion efficiency is acquired metal oxide semiconductor such as titanium oxide-- if independent it can use effectively to a wavelength band of visible light which cannot be used and luminous energy such as sunlight can be efficiently transformed into electrical energy.

[0099]

[Example] Hereafter although the example of this invention is described this invention is not limited to these examples at all.

[0100] (Example 1) 25 ml of alt. titanate acid tetraisopropyl was added gradually agitating violently in the mixed solution of 150 ml of pure water and the concentrated nitric acid 1.54g (specific gravity: 1.38). Temperature up was carried out to 80 °C continuing churning furthermore churning was continued at the temperature for 8 hours and the milky stable titanium oxide colloidal solution was prepared. This titanium oxide colloidal solution was condensed to 40 ml at 30 °C under decompression of 30mmHg. Said titanium oxide colloidal solution was coated with the spin coat method on the glass substrate (the following "ITO glass substrate" is called) with which the layer of ITO was covered and was calcinated at 500 °C for 1 hour. This operation was repeated 3 times and the titanium oxide layer about 1.0 micrometer thick was formed on the ITO glass substrate. When the crystal structure of the obtained titanium oxide membrane was checked with the X-ray diffraction method it was a mixture of an anatase and a rutile type. The ITO glass substrate which supported said titanium oxide layer was used as a metal oxide semiconductor.

[0101] After making the solution which dissolved in 50 ml of N,N-dimethylformamide immerse 100 mg of said illustration compound (I-1) at about 90 °C for 12 hours this metal oxide semiconductor was washed in order of acetone and methanol and natural seasoning was carried out. By the above adsorption formation of the photoelectric conversion layer with said illustration compound (I-1) was carried out on the surface of said metallic-oxide N semiconductor.

[0102] Next the lead was connected to the layer portion of ITO covered by the glass substrate. The terminal area of said lead covered and adhered with the epoxy resin. The optical semiconductor electrode was produced by the above.

[0103] Drawing 1 is an approximate account figure for explaining the produced optical semiconductor electrode. The optical semiconductor electrode 1 has the layer 3 of ITO the titanium oxide layer 4 and the photoelectric conversion layer 5 with said illustration compound (I-1)

on the glass base material 2 at this order. The terminal area of the layer 3 of ITO and the lead 7 was covered with the epoxy resin as the adhesive agent 6 and has adhered with it. In this terminal area the lead 7 is accommodated into the glass tube 8.

[0104] Drawing 2 is an approximate account figure for explaining the photoelectric conversion method using the photoelectric conversion device provided with said optical semiconductor electrode. Here a saturated calomel electrode \*\* is immersed in a platinum electrode as the optical semiconductor electrode 1 and the counter electrode 9 which were produced and is immersed into the inside of the transparent glass cell 13 and the electrolytic solution 11 as the reference electrode 10. The electrolytic solutions 11 are 0.1M-sodium sulfate / 0.02M-potassium iodide solution. It is connected to the potentiostat 12 via the lead 7 as a connecting means and energization of each electrode is attained.

[0105] In this photoelectric conversion device it is held so that the potential of said optical semiconductor electrode 1 might be set to 0V to the reference electrode 10 and it is irradiated with white light (the xenon lamp of 500W illumination 4000lux) from the back side of the optical semiconductor electrode and the value of the photoelectric current at this time was measured with the potentiostat. The measurement result was shown in Table 4.

[0106] (Example 2) In Example 1 the outside which replaced the illustration compound (I-1) with the illustration compound (I-3) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 1 and enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 4.

[0107] (Example 3) In Example 1 the outside which replaced the illustration compound (I-1) with the illustration compound (I-7) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 1 and enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 4.

[0108] (Comparative example 1) In Example 1 the outside which did not use an illustration compound (I-1) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 1 and enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 4.

[0109] (Comparative example 2) The outside which replaced the illustration compound (I-1) with 2457-tetraiodofluorescein in Example 1

is an example. The optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device were produced like the photoelectric conversion method was enforced and photoelectric current was measured. The measurement result was shown in Table 4.

[0110] (Comparative example 3) The outside which replaced the illustration compound (I-1) with copper (tetra KARUBOKI phthalocyaninato) (II) in Example 1 is an example. The optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device were produced like the photoelectric conversion method was enforced and photoelectric current was measured. The measurement result was shown in Table 4.

[0111]

[Table 4]

[0112] (Example 4) In Example 1 a metal oxide semiconductor instead of making the solution which dissolved in 50 ml of N.N-dimethylformamide immerse 100 mg of said illustration compound (I-1) at about 90 °C for 12 hours. The outside in which the solution which dissolved in 50 ml of 2% hydroxylation tetra (n-butyl) ammonium / ethanol solutions was made to immerse 50 mg of an illustration compound (II-4) at 70-80 °C for 1 hour produces an optical semiconductor electrode and a photoelectric conversion device like Example 1 and the photoelectric conversion method is enforced. Photoelectric current was measured. The measurement result was shown in Table 5.

[0113] (Example 5) In Example 4 the outside which replaced the illustration compound (II-4) with the illustration compound (II-9) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 4 enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 5.

[0114] (Example 6) In Example 4 the outside which replaced the illustration compound (II-4) with the illustration compound (II-10) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 4 enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 5.

[0115] (Comparative example 4) In Example 4 the outside which did not use an illustration compound (II-4) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 4 enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current.

The measurement result was shown in Table 5.

[0116] (Comparative example 5) In Example 4 the outside which replaced the illustration compound (II-4) with 2457-tetraiodofluorescein produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 4 enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 5.

[0117]

[Table 5]

[0118] (Example 7) In Example 1 a metal oxide semiconductor instead of making the solution which dissolved in 50 ml of N,N-dimethylformamide immerse 100 mg of said illustration compound (I-1) at about 90 °C for 12 hours. The outside in which the solution which dissolved in 50 ml of N,N-dimethylformamide was made to immerse 100 mg of an illustration compound (IX-4) at 80-100 °C for 1 hour produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 1 enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 6.

[0119] (Example 8) In Example 7 the outside which replaced the illustration compound (IX-4) with the illustration compound (IX-7) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 7 enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 6.

[0120] (Example 9) In Example 7 the outside which replaced the illustration compound (IX-4) with the illustration compound (IX-9) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 7 enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 6.

[0121] (Comparative example 6) In Example 7 the outside which did not use an illustration compound (IX-4) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 7 enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 6.

[0122] (Comparative example 7) In Example 7 the outside which replaced the illustration compound (IX-4) with 2457-tetraiodo-3',4',5',6'-tetrachlorofluorescein. The optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device were produced like Example 7. The photoelectric conversion method was enforced and photoelectric current

was measured. The measurement result was shown in Table 6.

[0123] (Comparative example 8) In Example 7 the outside which replaced the illustration compound (IX-4) with copper (tetracarboxy phthalocyaninato) (II) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 7 enforced the photoelectric conversion method and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 6.

[0124]

[Table 6]

[0125]

[Effect of the Invention] According to this invention available [ of the sunlight ] can be carried out efficiently it excels in photoelectric conversion efficiency stability endurance etc. and the photoelectric conversion device and the photoelectric conversion method of excelling in photoelectric conversion efficiency can be provided using the optical semiconductor electrode which can be manufactured cheaply and easily and this optical semiconductor electrode.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is an approximate account figure of the optical semiconductor electrode of this invention.

[Drawing 2] Drawing 2 is an approximate account figure for explaining the photoelectric conversion method using the photoelectric conversion device provided with the optical semiconductor electrode of drawing 1.

[Drawing 3] Drawing 3 is an ultraviolet and visible absorption spectrum of the optical semiconductor electrode of Example 4.

[Drawing 4] Drawing 4 is an ultraviolet and visible absorption spectrum of the optical semiconductor electrode of Example 7.

[Description of Notations]

- 1 Optical semiconductor electrode
- 2 Glass substrate
- 3 The layer of ITO
- 4 Titanium oxide layer
- 5 Photoelectric conversion layer
- 6 Adhesive agent
- 7 Lead

- 8 Glass tube
  - 9 Counterelectrode
  - 10 Reference electrode
  - 11 Electrolytic solution
  - 12 Potentiostat
  - 13 Transparent glass cell
-



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-243463

(P2000-243463A)

(43) 公開日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

D 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平11-41299

(22) 出願日

平成11年2月19日 (1999.2.19)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 佐藤 克洋

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法

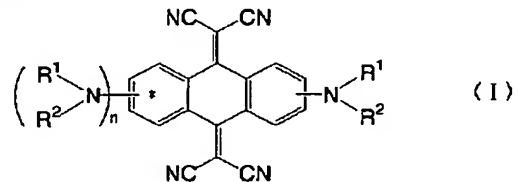
(57) 【要約】

【課題】 太陽光を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極を提供する。

【解決手段】 金属酸化物半導体の表面に、下記一般式 (I) で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物及び下記一般式 (II) で表されるペリレン化合物から選択される少なくとも1種による光電変換層を有することを特徴とする光半導体電極である。

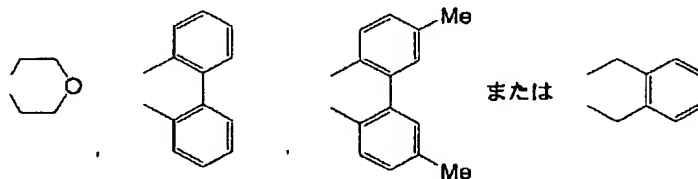
一般式 (I)

【化1】



一般式 (II)

【化2】

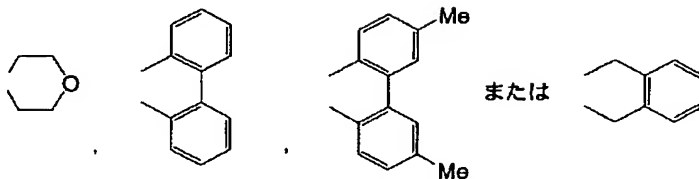
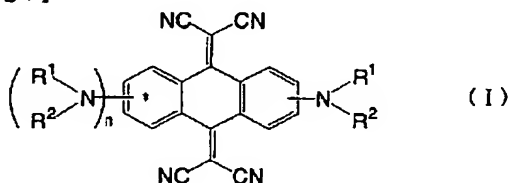


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物半導体の表面に、下記一般式 (I) で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物及び下記一般式 (II) で表されるペリレン化合物から選択される少なくとも1種による光電変換層を有することを特徴とする光半導体電極。

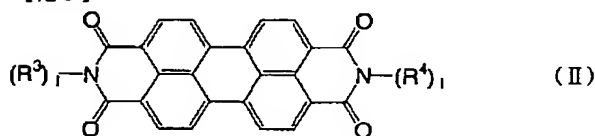
一般式 (I)

【化1】



一般式 (II)

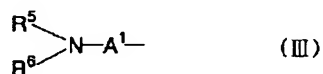
【化3】



前記一般式 (II) において、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、下記一般式 (III) ~ (IX) のいずれかで表される基を表し、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよく、少なくとも一方は下記一般式 (III) ~ (VII) 及び (IX) のいずれかで表される基を表す。1は、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が、下記一般式 (III) ~ (VIII) のいずれかで表される基である場合には0を表し、下記一般式 (IX) で表される基である場合には0~12を表す。

一般式 (III)

【化4】



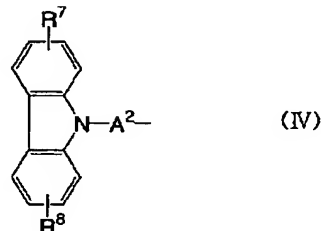
前記一般式 (III) において、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。A<sup>1</sup>は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。

一般式 (IV)

【化5】

前記一般式 (I) において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシアルキル基、又は、アシル基を表し、これらは互いに下記構造の環状基を形成していてもよい。nは、0又は1を表す。

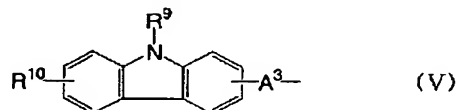
【化2】



前記一般式 (IV) において、A<sup>2</sup>は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>COOR<sup>18</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>SO<sub>3</sub>R<sup>19</sup>、又は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>を表す。R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>は、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を表す。pは、0~20の整数を表す。

一般式 (V)

【化6】

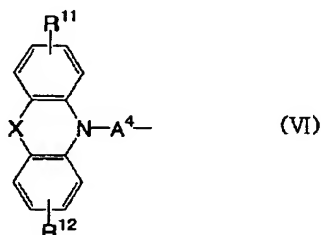


前記一般式 (V) において、A<sup>3</sup>は、単結合、又は、2価の脂肪族基、芳香族基若しくは複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。R<sup>9</sup>は、脂肪族基、芳香族基若しくは複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。R<sup>10</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>COOR<sup>18</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>SO<sub>3</sub>R<sup>19</sup>、又は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>を表す。R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>は、水素

原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。pは、0～20の整数を表す。

一般式(VI)

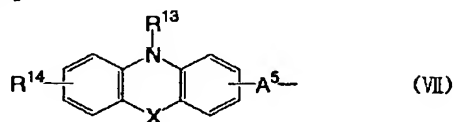
【化7】



前記一般式(VI)において、A<sup>4</sup>は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。Xは、酸素原子、硫黄原子又は>NR<sub>22</sub>を表す。R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、 $-(CH_2)_pCOOR_{18}$ 、 $-(CH_2)_pSO_3R_{19}$ 、又は、 $-(CH_2)_pNR_{20}R_{21}$ を表す。R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。pは、0～20の整数を表す。

一般式(VII)

【化8】



前記一般式(IX)において、Xは、水素原子2個、又は、Mg、Zn、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Sn、SnO、TiO、VO、Al(OH)、Ga(OH)若しくはIn(OH)を表す。R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>及びR<sup>17</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、 $-(CH_2)_mCOOH$ 、又は、 $-(CH_2)_mNH_2$ を表す。m及びnは、0～12の整数を表す。

【請求項2】 前記一般式(I)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物が、下記一般式(I-a)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物である請求項1に記載の光半導体電極。

一般式(I-a)

【化11】

前記一般式(VII)において、A<sup>5</sup>は、単結合、又は、2価の脂肪族基、芳香族基若しくは複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。R<sup>13</sup>は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。R<sup>14</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、 $-(CH_2)_pCOOR_{18}$ 、 $-(CH_2)_pSO_3R_{19}$ 、又は、 $-(CH_2)_pNR_{20}R_{21}$ を表す。R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>及びR<sub>21</sub>は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。pは、0～20の整数を表す。

一般式(VIII)

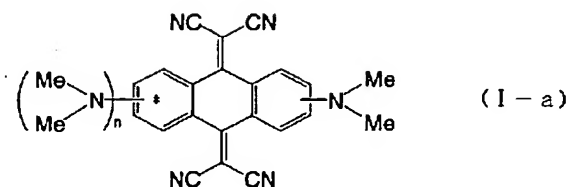
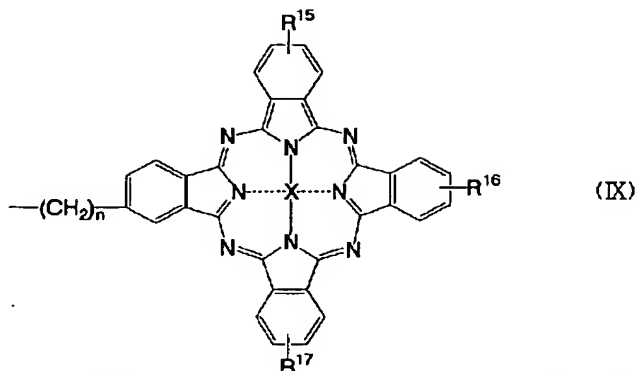
【化9】



前記一般式(VIII)において、A<sup>6</sup>は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。Yは、 $-COOH$ 、 $-SOOH$ 、又は、 $-NH_2$ を表す。

一般式(IX)

【化10】



前記一般式(I-a)において、Meはメチル基を表す。nは、0又は1を表す。

【請求項3】 金属酸化物半導体が、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化ニッケル、酸化コバルト及びチタン酸ストロンチウムから選択される少なくとも1種である請求項1又は2に記載の光半導体電極。

【請求項4】 電解質に接触させた一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の少なくとも一方が、請求項1から3のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項5】 互に通電可能に接続された一対の電極を電解質に接触させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方法であって、光が照射される電極が、請求項1から3のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属酸化物半導体の表面に特定の化合物を吸着させた光半導体電極、並びに、それを用いた光電変換装置及び光電変換方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、石油、石炭等の化石燃料に代わるエネルギー資源として太陽光の利用が注目されている。光エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する装置としては、シリコンやガリウムヒ素などの無機半導体上にpn接合を形成した乾式太陽電池がよく知られており、遠隔地用あるいは携帯用電子機器の電源などとして実用化されている。しかし、これらの太陽電池は、高い変換効率を得られる一方、製造に要するエネルギー及びコストがきわめて高いため、エネルギー資源として用いることが難しいという問題がある。

【0003】一方、光エネルギーを電気エネルギーに変換する別の方法として、半導体と電解質溶液との界面で起きる光電気化学反応を利用した湿式太陽電池が知られている。ここで用いられる酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物半導体は、前述のシリコン、ガリウムヒ素などと比較して、はるかに低いエネルギー、コストで製造が可能であり、将来のエネルギー変換材料として期待されている。ところが、酸化チタンのような安定な金属酸化物半導体は、バンドギャップが3 eV以上と広いため、太陽光の約4%の紫外光しか利用できず、このままでは高い変換効率は望めない。そこで、これら金属酸化物半導体の表面に、増感色素として、シアニン色素やキサンテン系色素、クマリン色素などの有機色素

(H. Tsubomura, et. al., Nature., 261, 402 (1976)、M. Matsumura, et. al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 2533 (1977)、特開平10-92477号公報、特開平10-93118号公報等)を吸着させて分光増感させることが試みられている。しかしながら、上記シアニン色素やキサンテン系色素、クマリン色素等を用いた場合、光電変換効率が十分でないという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、太陽光を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極、並びに、該光半導体電極を用い、光電変換効率に優れる光電変換装置及び光電変換方法を提供することを目的とする。

【0005】

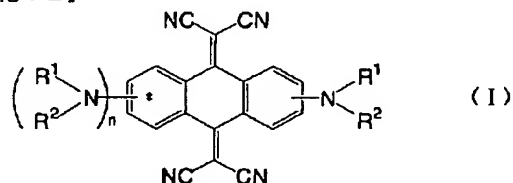
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

<1> 金属酸化物半導体の表面に、下記一般式(I)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物及び下記一般式(II)で表されるペリレン化合物から選択される少なくとも1種による光電変換層を有することを特徴とする光半導体電極である。

一般式(I)

【0006】

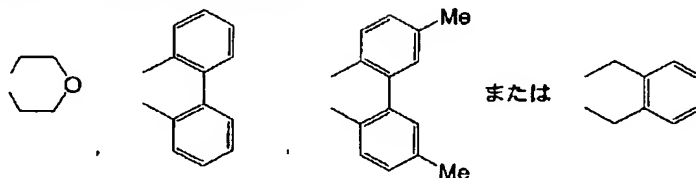
【化12】



【0007】前記一般式(I)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシアルキル基、又は、アシル基を表し、これらは互いに下記構造の環状基を形成していてもよい。nは、0又は1を表す。

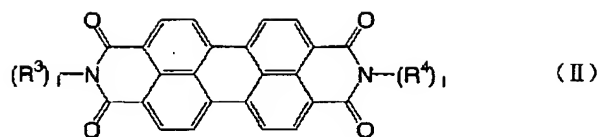
【0008】

【化13】



【0009】一般式(II)

【化14】



【0010】前記一般式(II)において、 $R^3$ 及び $R^4$ は、下記一般式(III)～(IX)のいずれかで表される基を表し、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよく、少なくとも一方は下記一般式(III)～(VII)及び(IX)のいずれかで表される基を表す。 $l$ は、 $R^3$ 及び $R^4$ が、下記一般式(III)～(VIII)のいずれかで表される基である場合には0を表し、下記一般式(IX)で表される基である場合には0～12を表す。

一般式(III)

【0011】

【化15】

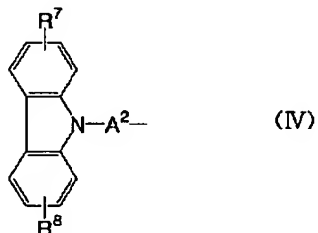


【0012】前記一般式(III)において、 $R^5$ 及び $R^6$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 $A^1$ は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。

一般式(IV)

【0013】

【化16】

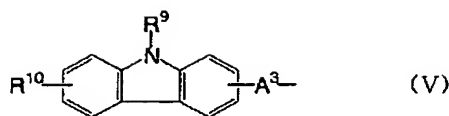


【0014】前記一般式(IV)において、 $A^2$ は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 $R^7$ 及び $R^8$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、 $-(CH_2)_pCOOR^{18}$ 、 $-(CH_2)_pSO_3R^{19}$ 、又は、 $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$ を表す。 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 及び $R^{21}$ は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。 $p$ は、0～20の整数を表す。

一般式(V)

【0015】

【化17】

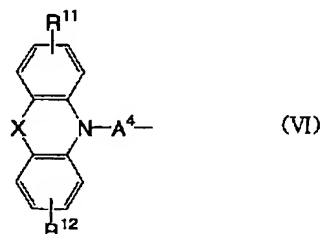


【0016】前記一般式(V)において、 $A^3$ は、単結合、又は、2価の脂肪族基、芳香族基若しくは複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 $R^9$ は、脂肪族基、芳香族基若しくは複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 $R^{10}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、 $-(CH_2)_pCOOR^{18}$ 、 $-(CH_2)_pSO_3R^{19}$ 、又は、 $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$ を表す。 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 及び $R^{21}$ は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。 $p$ は、0～20の整数を表す。

一般式(VI)

【0017】

【化18】

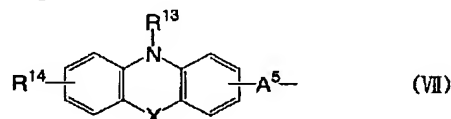


【0018】前記一般式(VI)において、 $A^4$ は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 $X$ は、酸素原子、硫黄原子又は $>NR^{22}$ を表す。 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、 $-(CH_2)_pCOOR^{18}$ 、 $-(CH_2)_pSO_3R^{19}$ 、又は、 $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$ を表す。 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。 $p$ は、0～20の整数を表す。

一般式(VII)

【0019】

【化19】



【0020】前記一般式(VII)において、 $A^5$ は、単結合、又は、2価の脂肪族基、芳香族基若しくは複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 $R^{13}$ は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 $R^{14}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、 $-(CH_2)_pCOOR^{18}$ 、 $-(CH_2)_pSO_3R^{19}$ 、又は、 $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$ を表す。 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 及び $R^{21}$ は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。 $p$ は、0～20の整数を表す。

一般式(VIII)

【0021】

【化20】



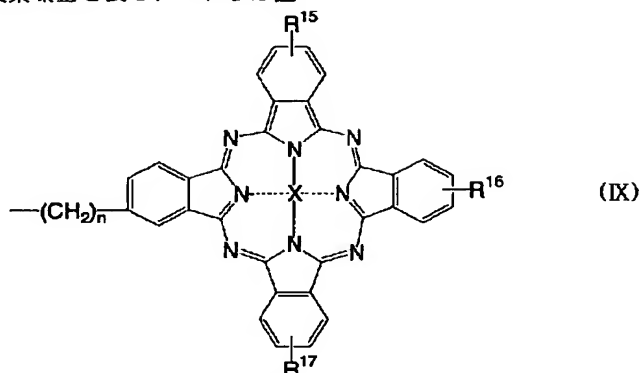
【0022】前記一般式(VIII)において、 $A^6$ は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置

換基で置換されていてもよい。Yは、 $-COOH$ 、 $-SOOH$ 、又は、 $-NH_2$ を表す。

一般式(IX)

【0023】

【化21】



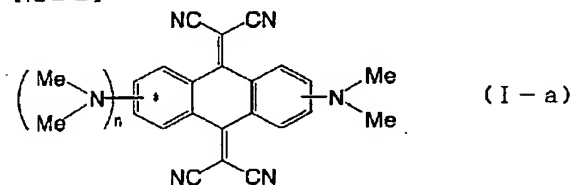
【0024】前記一般式(IX)において、Xは、水素原子2個、又は、Mg、Zn、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Sn、SnO、TiO、VO、Al(OH)、Ga(OH)若しくはIn(OH)を表す。R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>及びR<sup>17</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基、 $-(CH_2)_mCOOH$ 、又は、 $-(CH_2)_mNH_2$ を表す。m及びnは、0~12の整数を表す。

<2> 前記一般式(I)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物が、下記一般式(I-a)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物である前記<1>に記載の光半導体電極である。

一般式(I-a)

【0025】

【化22】



【0026】前記一般式(I-a)において、Meはメチル基を表す。nは、0又は1を表す。

<3> 金属酸化物半導体が、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化ニッケル、酸化コバルト及びチタン酸ストロンチウムから選択される少なくとも1種である前記<1>又は<2>に記載の光半導体電極である。

<4> 電解質に接触させた一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の少なくとも一方が、前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置である。

<5> 互いに通電可能に接続された一対の電極を電解質に接触させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方法であって、光が照射される電極が、前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法である。

【0027】

【発明の実施の形態】(光半導体電極) 本発明の光半導体電極は、金属酸化物半導体の表面に、下記一般式(I)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物及び下記一般式(II)で表されるペリレン化合物から選択される少なくとも1種による光電変換層を有する。

【0028】—金属酸化物半導体—

前記金属酸化物半導体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウム、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、光電変換特性、化学的安定性、製造容易性等の理由から、酸化チタンが特に好ましい。

【0029】前記金属酸化物半導体の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、前記金属酸化物半導体の構造としては、該金属酸化物半導体のみからなる構造であってもよいし、ITOガラス、ネサガラス等の透明電極、白金、銅、黒鉛等の板材、又はメッシュ電極等の導電性基材の上に、該金属酸化物半導体の薄膜層を形成した構造であってもよい。

【0030】—光電変換層—

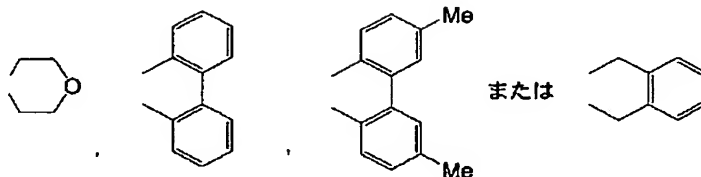
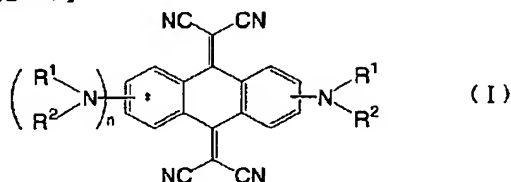
前記光電変換層は、前記金属酸化物半導体の表面に、下記一般式(I)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物及び下記一般式(II)で表されるペリレン化

合物から選択される少なくとも1種が吸着されて形成される。

一般式 (I)

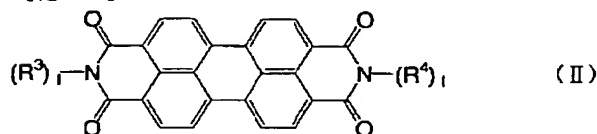
【0031】

【化23】



一般式 (II)

【化25】



【0034】前記一般式 (II) において、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、下記一般式 (III) ~ (IX) のいずれかで表される基を表し、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよく、少なくとも一方は下記一般式 (III) ~ (VII) 及び (IX) のいずれかで表される基を表す。I は、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が、下記一般式 (III) ~ (VIII) のいずれかで表される基である場合には0を表し、下記一般式 (IX) で表される基である場合には0~を表す。

一般式 (III)

【0035】

【化26】



【0036】前記一般式 (III) において、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。A<sup>1</sup>は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。

一般式 (IV)

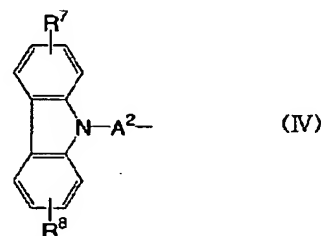
【0037】

【化27】

【0032】前記一般式 (I) において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシアルキル基、又は、アシル基を表し、これらは互いに下記構造の環状基を形成していてもよい。nは、0又は1を表す。

【0033】

【化24】

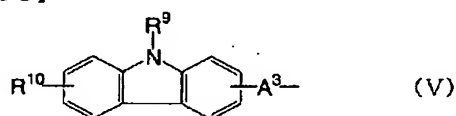


【0038】前記一般式 (IV) において、A<sup>2</sup>は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、- (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>COOR<sup>18</sup>、- (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>SO<sub>3</sub>R<sup>19</sup>、又は、- (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>を表す。R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>は、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を表す。pは、0~20の整数を表す。

一般式 (V)

【0039】

【化28】

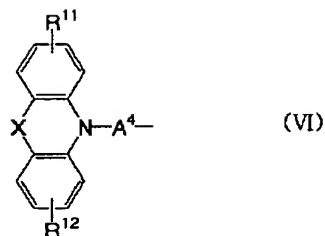


【0040】前記一般式 (V) において、A<sup>3</sup>は、単結合、又は、2価の脂肪族基、芳香族基若しくは複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。R<sup>9</sup>は、脂肪族基、芳香族基若しくは複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。R<sup>10</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、- (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>COOR<sup>18</sup>、- (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>SO<sub>3</sub>R<sup>19</sup>、又は、- (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>を表す。R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>は、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を表す。pは、0~20の整数を表す。

一般式 (VI)

【0041】

【化29】

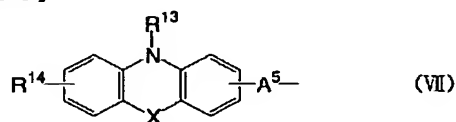


【0042】前記一般式 (VI) において、 $A^4$ は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。Xは、酸素原子、硫黄原子又は $>NR^{22}$ を表す。R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、 $-(CH_2)_pCOOR^{18}$ 、 $-(CH_2)_pSO_3R^{19}$ 、又は、 $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$ を表す。R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。pは、0～20の整数を表す。

一般式 (VII)

【0043】

【化30】



【0044】前記一般式 (VII) において、 $A^5$ は、単結合、又は、2価の脂肪族基、芳香族基若しくは複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。R<sup>13</sup>は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。R<sup>14</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、 $-(CH_2)_pCOOR^{18}$ 、 $-(CH_2)_pSO_3R^{19}$ 、又は、 $-(CH_2)_pNR^{20}R^{21}$ を表す。R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。pは、0～20の整数を表す。

一般式 (VIII)

【0045】

【化31】

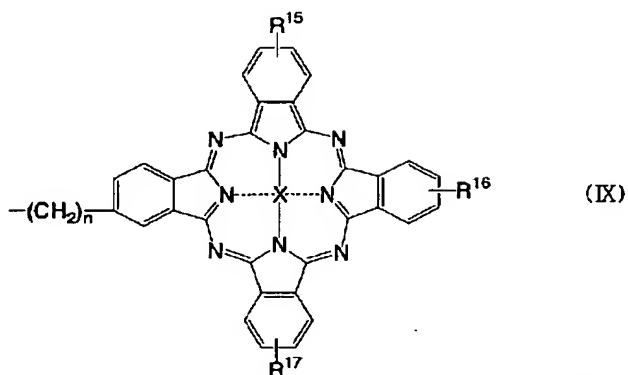


【0046】前記一般式 (VIII) において、 $A^6$ は、2価の脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。Yは、 $-COOH$ 、 $-SOOH$ 、又は、 $-NH_2$ を表す。

一般式 (IX)

【0047】

【化32】



【0048】前記一般式 (IX) において、Xは、水素原子2個、又は、Mg、Zn、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Sn、SnO、TiO、VO、Al(OH)、Ga(OH)若しくはIn(OH)を表す。R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>及びR<sup>17</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、 $-(CH_2)_mCOOH$ 、又は、 $-(CH_2)_mNH_2$ を表す。m及びnは、0～12の整数を表す。

【0049】前記一般式 (I) で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物の好ましい具体例としては、下記化合物(1-1～30)が挙げられる。なお、n=0の場合の具体例を表1に示し、n=1の場合の具体例を表2に示した。

【0050】





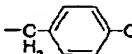



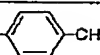

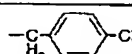

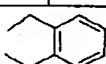
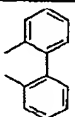
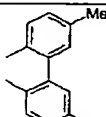
【表1】



化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
5	COCH <sub>3</sub>	H	6	H	H

【0051】

【表2】

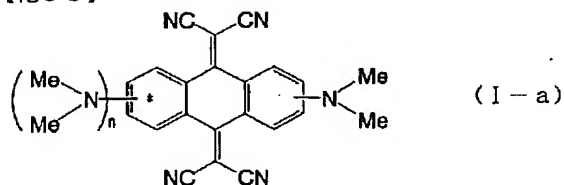
化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
9	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
11	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	12	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
13	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	14	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
15	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	16	CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
17	H	CH <sub>3</sub>	18	H	COCH <sub>3</sub>
19	H		20	H	H
21			22		
23			24		
25	CH <sub>3</sub>		26	CH <sub>3</sub>	
27			28		
29			30		

【0052】本発明においては、これらの中でも、光電変換効率、吸収波長域、製造の容易さ等の点で、下記一般式(Ⅰ-a)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物が特に好ましい(前記例示化合物(Ⅰ-1)で表される化合物)。

一般式(Ⅰ-a)

【0053】

【化33】



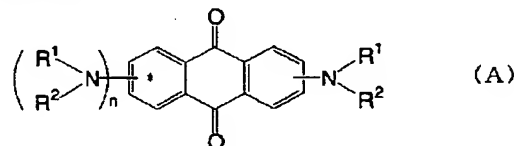
前記一般式(Ⅰ-a)において、Meはメチル基を表す。nは、0又は1を表す。

【0054】前記一般式(Ⅰ)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物は、例えば、特開昭63-104062号公報に記載の、下記一般式(A)で表されるアンスラキノン誘導体と、下記一般式(B)で表されるマロノニトリルとを反応させる方法により、あるいは特開昭

58-55450号公報等に記載の方法により、合成することができる。

【0055】

【化34】



【0056】

【化35】

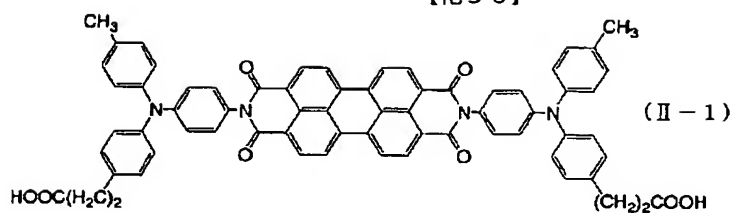


【0057】前記一般式(Ⅰ)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物は、電子受容性部分と電子供与性部分とを有し、吸収波長域が700nm程度の長波長域まで伸びており、また、発生した電荷を効率よく分離、移動可能であるため、高効率で分光増感することができる。

【0058】前記一般式(Ⅱ)で表されるペリレン化合物の好ましい具体例としては、下記化合物(Ⅱ-1~13)が挙げられる。

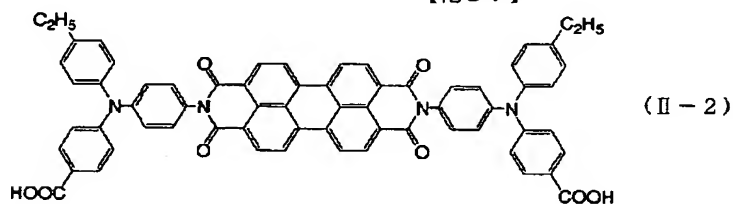
【0059】

【化36】



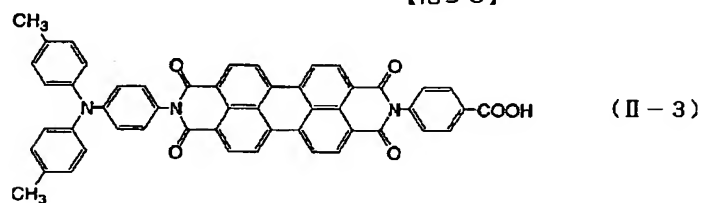
【0060】

【化37】



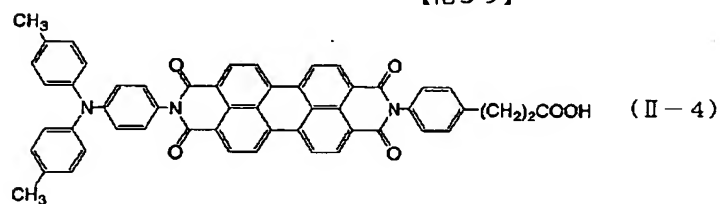
【0061】

【化38】



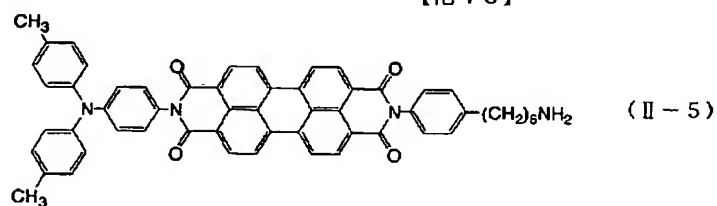
【0062】

【化39】



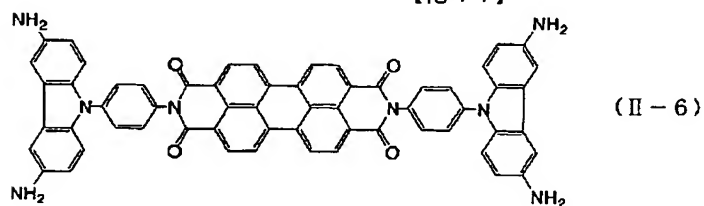
【0063】

【化40】



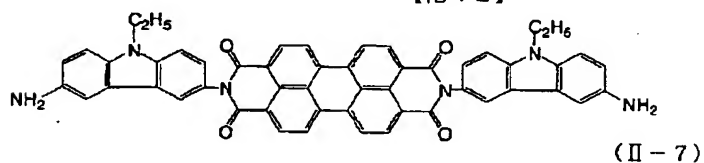
【0064】

【化41】



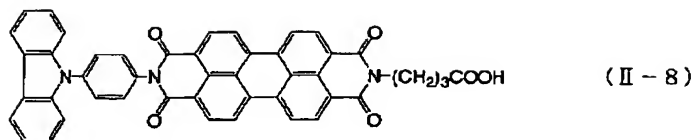
【0065】

【化42】



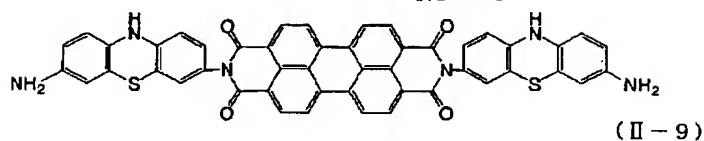
【0066】

【化43】



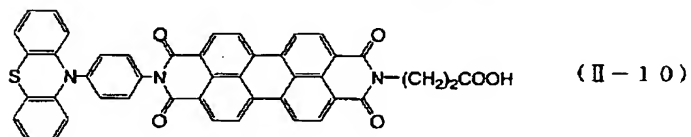
【0067】

【化44】



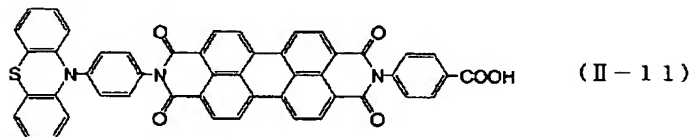
【0068】

【化45】



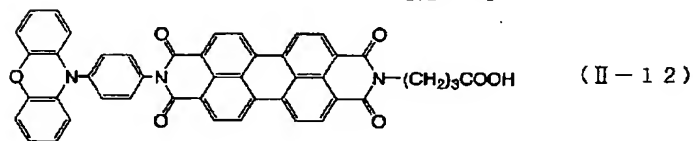
【0069】

【化46】



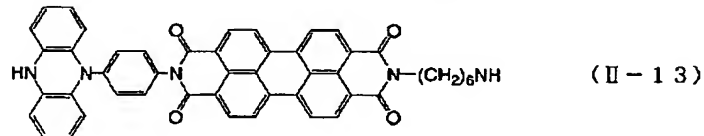
【0070】

【化47】



【0071】

【化48】

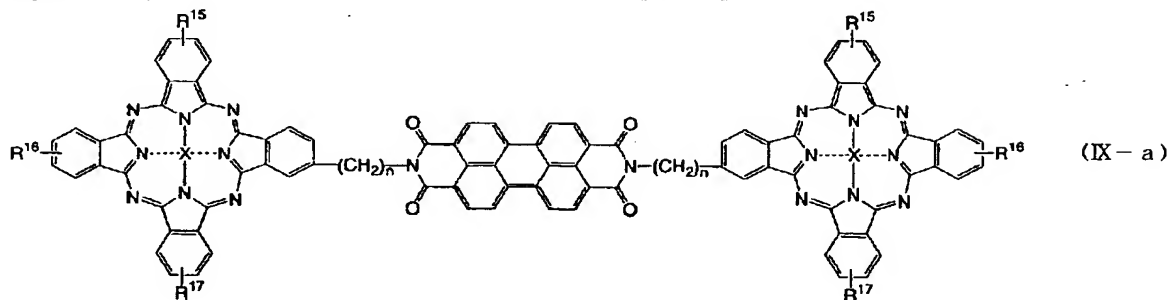


【0072】また、本発明において、前記一般式 (II) で表されるペリレン化合物としては、下記一般式 (IX-a) が挙げられる。

一般式 (IX-a)

【0073】

【化49】



【0074】前記一般式 (IX-a) で表されるペリレン化合物の好ましい具体例としては、表3に示す化合物

(IX-1~23) が挙げられる。

【0075】

【表 3】

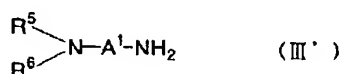
化合物 No.	R <sup>15</sup>	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	n	X
IX-1	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	0	H <sub>2</sub>
IX-2	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	0	Mg
IX-3	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	0	Zn
IX-4	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	0	Cu
IX-5	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	0	Co
IX-6	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	0	SnO
IX-7	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	0	TiO
IX-8	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	0	VO
IX-9	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	4-NH <sub>2</sub>	0	Ga (OH)
IX-10	4-COOH	4-COOH	4-COOH	0	H <sub>2</sub>
IX-11	4-COOH	4-COOH	4-COOH	0	Cu
IX-12	4-COOH	4-COOH	4-COOH	0	Co
IX-13	4-COOH	4-COOH	4-COOH	0	TiO
IX-14	4-COOH	4-COOH	4-COOH	0	Ga (OH)
IX-15	H	H	H	0	H <sub>2</sub>
IX-16	H	H	H	0	Cu
IX-17	H	H	H	0	Co
IX-17	H	H	H	0	Ga (OH)
IX-20	4-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1	Cu
IX-21	4-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1	Co
IX-22	4-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1	Ga (OH)
IX-23	4-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2	Cu

なお、表 3 において、「H<sub>2</sub>」は、2 個の水素原子を表す。

【0076】前記一般式 (II) で表されるペリレン化合物において、R<sup>3</sup>及び R<sup>4</sup>が同一であり、それぞれ前記一般式 (III) ~ (IX) のいずれかで表される基であるものは、例えば、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸無水物と、それぞれ下記一般式 (III') ~ (IX') で表される化合物と、を反応させることにより合成することができる。

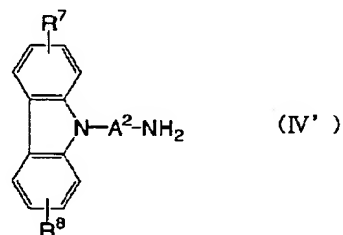
【0077】

【化 50】



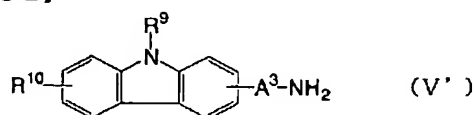
【0078】

【化 51】



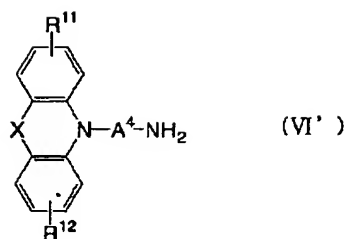
【0079】

【化 52】

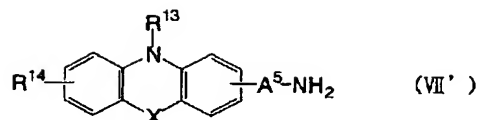


【0080】

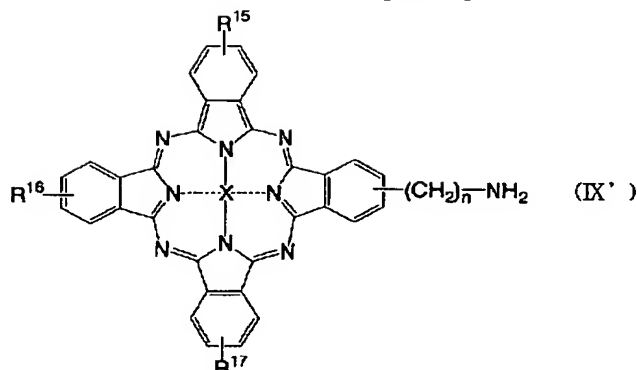
【化 53】



【0081】  
【化54】



【0082】  
【化55】  
 $\text{H}_2\text{N}-\text{A}^6-\text{Y}$  (VII')  
【0083】  
【化56】



【0084】また、前記一般式(II)で表されるペリレン化合物において、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ が互いに異なり、前記一般式(III)～(IX)のいずれかで表される基であるものは、例えば、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸無水物と、前記一般式(III')～(IX')で表される化合物から選択した2種とを反応させることにより、あるいは、米国特許第4,501,906号明細書等に記載の、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸一無水物モノ金属塩と、前記一般式(III')～(IX')で表される化合物から選択した2種とを順次反応させることにより、合成することができる。

【0085】前記一般式(II)で表されるペリレン化合物は、化学的安定性、耐久性に優れ、また前記金属酸化物半導体の表面での保持性に優れており、長期間にわたり安定かつ高効率に分光増感することができる。

#### 【0086】—光電変換層の形成—

前記光電変換層は、前記一般式(I)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物及び前記(II)で表されるペリレン化合物から選択される少なくとも1種を溶媒に添加し、これを溶解した溶液中に、前記金属酸化物半導体を浸漬することにより、該金属酸化物半導体の表面に容易に形成することができる。

【0087】前記溶媒としては、得に制限はなく、目的に応じて適宜公知の溶媒の中から選択することができ、例えば、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、あるいは水、又はこれらの混合溶媒、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が好ま

しい。なお、本発明においては、前記一般式(I)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物及び前記(II)で表されるペリレン化合物から選択される少なくとも1種の前記溶媒への溶解性を向上させる目的で、酸性物質、塩基性物質などを該溶媒中に添加してもよい。

【0088】前記浸漬は、室温で行ってもよいし、前記一般式(I)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物及び前記(II)で表されるペリレン化合物から選択される少なくとも1種の前記金属酸化物半導体への吸着を促進するため、必要に応じて加熱等してもよい。

【0089】前記浸漬後は、任意の溶媒等を用いて洗浄した後、乾燥等することにより、前記金属酸化物半導体の表面に、前記一般式(I)で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物及び前記(II)で表されるペリレン化合物から選択される少なくとも1種が吸着されて形成された光電変換層を有する光半導体電極が得られる。

【0090】本発明の半導体電極は、広い分野で好適に使用することができ、特に以下の本発明の光電変換装置及び光電変換方法に好適に使用することができる。

【0091】(光電変換装置)本発明の光電変換装置は、電解質に接触させた一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段を有していてもよい。

【0092】前記一対の電極における一方は、前記本発明の光半導体電極であり、他方は対向電極である。前記対向電極としては、酸化及び還元に対し、安定なもので

あれば特に制限はなく、目的に応じて公知のものから適宜選択することができ、例えば、白金、金、黒鉛等の板材、ITOガラス、ネサガラス等の透明電極、などが挙げられる。

【0093】前記接続手段としては、前記一対の電極を通電可能に接続し得る機能を有する限り特に制限はなく、公知のリード線、あるいは各種金属、炭素、金属酸化物等の導電性材料からなる線材、板材、印刷膜又は蒸着膜、などが挙げられる。該接続手段は、前記一対の電極に通電可能に接続される。

【0094】前記電解質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塩化カリウム、塩化リチウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の塩類、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ類、硫酸、塩酸等の酸類、これらの混合物、あるいはこれらの水溶液、あるいはこれらのアルコール、プロピレンカーボネート等の非水溶媒溶液、などが挙げられる。本発明においては、光電流特性の安定化を図る等の目的で、前記電解質に、更にヨウ化カリウム、ヨウ素、p-ベンゾキノン等の、可逆的に酸化還元反応を生ずるレドックス剤を添加してもよい。本発明の光電変換装置は、以下の本発明の光電変換方法に好適に使用することができる。

【0095】（光電変換方法）本発明の光電変換方法においては、互いに通電可能に接続された前記一対の電極を前記電解質に接触させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる

【0096】前記一対の電極において、光が照射される電極は、前記本発明の光半導体電極であり、他方は前記対向電極である。

#### 【0097】—光電変換反応—

本発明の光電変換装置及び光電変換方法においては、以下のようにして光電変換反応が生じる。即ち、まず、前記光半導体電極と前記対向電極とを前記電解質（溶液）中に浸漬する。次に、前記光半導体電極に、前記一般式（I）で表されるテトラシアノアントラキノジメタン化合物及び前記一般式（II）で表されるペリレン化合物から選択される少なくとも1種の吸収波長域の単色光、又はそのいずれかの帯域を包含する白色光又は多色光を照射すると、これらの光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0098】本発明の半導体電極並びに該半導体電極を用いた光電変換装置及び光電変換方法によれば、特に照射する光として300～700nmの可視光を照射しても、良好な光電変換効率が得られ、また、酸化チタン等の金属酸化物半導体単独では利用できない可視光の波長域まで有効に利用することができ、太陽光などの光のエネルギーを効率良く電気エネルギーに変換することができる。

#### 【0099】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、

本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0100】（実施例1）オルトチタン酸テトライソプロピル25mlを、純水150mlと濃硝酸1.54g（比重：1.38）との混合溶液中に、激しく攪拌しながら徐々に添加した。さらに攪拌を続けながら80℃に昇温し、同温度で8時間攪拌を続け、乳白色の安定な酸化チタンコロイド溶液を調製した。この酸化チタンコロイド溶液を30mmHgの減圧下30℃で40mlまで濃縮した。前記酸化チタンコロイド溶液を、ITOの層が被覆されたガラス基板（以下「ITOガラス基板」と称する）上にスピンコート法でコーティングし、500℃で1時間焼成した。この操作を3回繰り返し、厚みが約1.0μmの酸化チタン層をITOガラス基板上に形成した。得られた酸化チタン膜の結晶構造をX線回折法により確認したところ、アナタース型とルチル型との混合物であった。前記酸化チタン層を担持したITOガラス基板を、金属酸化物半導体として用いた。

【0101】この金属酸化物半導体を、前記例示化合物（I-1）の100mgをN,N-ジメチルホルムアミド50mlに溶解した溶液に約90℃で12時間浸漬させた後、アセトン、メタノールの順で洗浄し、自然乾燥させた。以上により、前記金属酸化物半導体の表面に、前記例示化合物（I-1）による光電変換層を吸着形成した。

【0102】次に、ガラス基板に被覆されたITOの層部分にリード線を接続した。なお、前記リード線の接続部は、エポキシ樹脂で被覆し固着した。以上により光半導体電極を作製した。

【0103】図1は、作製した光半導体電極を説明するための概略説明図である。光半導体電極1は、ガラス基板2上に、ITOの層3、酸化チタン層4、及び前記例示化合物（I-1）による光電変換層5を、この順に有してなる。なお、ITOの層3とリード線7との接続部は、固着剤6としてのエポキシ樹脂で被覆され、固着されており、該接続部においては、リード線7はガラス管8中に收容されている。

【0104】図2は、前記光半導体電極を備えた光電変換装置を用いての光電変換方法を説明するための概略説明図である。ここでは、作製した光半導体電極1、対向電極9として白金電極、及び、参照電極10として飽和カロメル電極、が透明ガラスセル13中、電解質溶液11中に浸漬されている。電解質溶液11は、0.1M-硫酸ナトリウム/0.02M-ヨウ化カリウム水溶液である。各々の電極は、接続手段としてリード線7を介してポテンシオスタット12に接続され、通電可能になっている。

【0105】この光電変換装置において、前記光半導体電極1の電位が参照電極10に対して0Vになるように保持して、白色光（500Wのキセノンランプ、照度4000lx）を光半導体電極の裏側より照射し、この時の光電流の値をポテンシオスタットにより測定した。その測定結果を表4に示した。

【0106】（実施例2）実施例1において、例示化合物(Ⅰ-1)を例示化合物(Ⅰ-3)に代えた外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表4に示した。

【0107】（実施例3）実施例1において、例示化合物(Ⅰ-1)を例示化合物(Ⅰ-7)に代えた外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表4に示した。

【0108】（比較例1）実施例1において、例示化合物(Ⅰ-1)を用いなかった外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表4

に示した。

【0109】（比較例2）実施例1において、例示化合物(Ⅰ-1)を2,4,5,7-テトラヨードフルオレセインに代えた外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表4に示した。

【0110】（比較例3）実施例1において、例示化合物(Ⅰ-1)を(テトラカルボキシフタロシアニナト)銅(Ⅱ)に代えた外は、実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表4に示した。

【0111】

【表4】

	初期	白色光連続照射(1h)後
実施例1	9.5 $\mu$ A	9.3 $\mu$ A
実施例2	10.1 $\mu$ A	10.0 $\mu$ A
実施例3	11.3 $\mu$ A	11.0 $\mu$ A
比較例1	3.6 $\mu$ A	3.3 $\mu$ A
比較例2	8.6 $\mu$ A	3.2 $\mu$ A
比較例3	4.3 $\mu$ A	2.9 $\mu$ A

【0112】（実施例4）実施例1において、金属酸化半導体を、前記例示化合物(Ⅰ-1)の100mgをN,N-ジメチルホルムアミド50mlに溶解した溶液に約90℃で12時間浸漬させた代わりに、例示化合物(Ⅱ-4)の50mgを2%水酸化テトラ(n-ブチル)アンモニウム/エタノール溶液50mlに溶解した溶液に70~80℃で1時間浸漬させた外は実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表5に示した。

【0113】（実施例5）実施例4において、例示化合物(Ⅱ-4)を例示化合物(Ⅱ-9)に代えた外は、実施例4と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表5に示した。

【0114】（実施例6）実施例4において、例示化合物(Ⅱ-4)を例示化合物(Ⅱ-10)に代えた外は、

実施例4と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表5に示した。

【0115】（比較例4）実施例4において、例示化合物(Ⅱ-4)を用いなかった外は、実施例4と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表5に示した。

【0116】（比較例5）実施例4において、例示化合物(Ⅱ-4)を2,4,5,7-テトラヨードフルオレセインに代えた外は、実施例4と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表5に示した。

【0117】

【表5】

	初期		白色光連続照射(1h)後	
	白色光	550nm	白色光	550nm
実施例4	14.9 $\mu$ A	2.5 $\mu$ A	13.9 $\mu$ A	2.2 $\mu$ A
実施例5	13.3 $\mu$ A	2.0 $\mu$ A	11.8 $\mu$ A	1.8 $\mu$ A
実施例6	16.2 $\mu$ A	2.9 $\mu$ A	14.7 $\mu$ A	2.6 $\mu$ A
比較例4	4.2 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A	3.9 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A
比較例5	13.8 $\mu$ A	1.7 $\mu$ A	4.7 $\mu$ A	0.1 $\mu$ A

【0118】（実施例7）実施例1において、金属酸化半導体を、前記例示化合物（I-1）の100mgをN,N-ジメチルホルムアミド50mlに溶解した溶液に約90℃で12時間浸漬させた代わりに、例示化合物（IX-4）の100mgをN,N-ジメチルホルムアミド50mlに溶解した溶液に80～100℃で1時間浸漬させた外は実施例1と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表6に示した。

【0119】（実施例8）実施例7において、例示化合物（IX-4）を例示化合物（IX-7）に代えた外は、実施例7と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表6に示した。

【0120】（実施例9）実施例7において、例示化合物（IX-4）を例示化合物（IX-9）に代えた外は、実施例7と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表6に示した。

【0121】（比較例6）実施例7において、例示化合物（IX-4）を用いなかった外は、実施例7と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表6に示した。

【0122】（比較例7）実施例7において、例示化合物（IX-4）を2,4,5,7-テトラヨード-3',4',5',6'-テトラクロロフルオレセインに代えた外は、実施例7と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表6に示した。

【0123】（比較例8）実施例7において、例示化合物（IX-4）を（テトラカルボキシフタロシアニナト）銅（II）に代えた外は、実施例7と同様にして光半導体電極及び光電変換装置を作製し、光電変換方法を実施し、光電流の測定を行った。その測定結果を表6に示した。

【0124】

【表6】

	初期		白色光連続照射 (1h) 後	
	白色光	750nm	白色光	750nm
実施例 7	7.5 $\mu$ A	0.8 $\mu$ A	7.0 $\mu$ A	0.7 $\mu$ A
実施例 8	8.2 $\mu$ A	0.8 $\mu$ A	7.3 $\mu$ A	0.7 $\mu$ A
実施例 9	10.6 $\mu$ A	1.1 $\mu$ A	10.0 $\mu$ A	1.0 $\mu$ A
比較例 6	3.6 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A	3.3 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A
比較例 7	8.6 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A	3.2 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A
比較例 8	4.3 $\mu$ A	0.3 $\mu$ A	2.9 $\mu$ A	0.0 $\mu$ A

【0125】

【発明の効果】本発明によると、太陽光を効率的に利用可能で、光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極、並びに、該光半導体電極を用い、光電変換効率に優れる光電変換装置及び光電変換方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の光半導体電極の概略説明図である。

【図2】 図2は、図1の光半導体電極を備えた光電変換装置を用いての光電変換方法を説明するための概略説明図である。

【図3】 図3は、実施例4の光半導体電極の紫外可視吸収スペクトルである。

【図4】 図4は、実施例7の光半導体電極の紫外可視

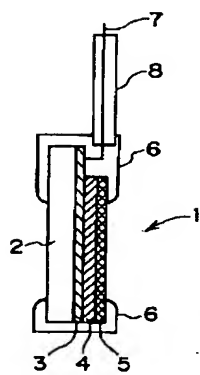
吸収スペクトルである。

【符号の説明】

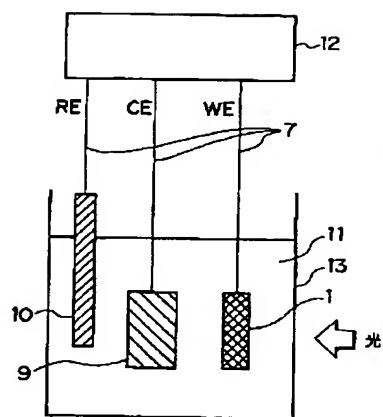
- 1 光半導体電極
- 2 ガラス基板
- 3 ITOの層
- 4 酸化チタン層
- 5 光電変換層
- 6 固着剤
- 7 リード線
- 8 ガラス管
- 9 対向電極
- 10 参照電極
- 11 電解質溶液
- 12 ポテンシオスタット
- 13 透明ガラスセル



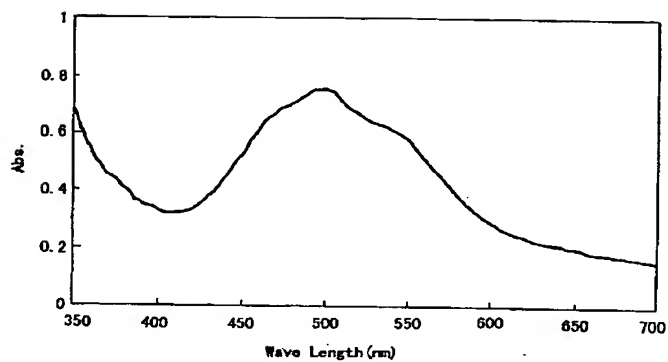
【図1】



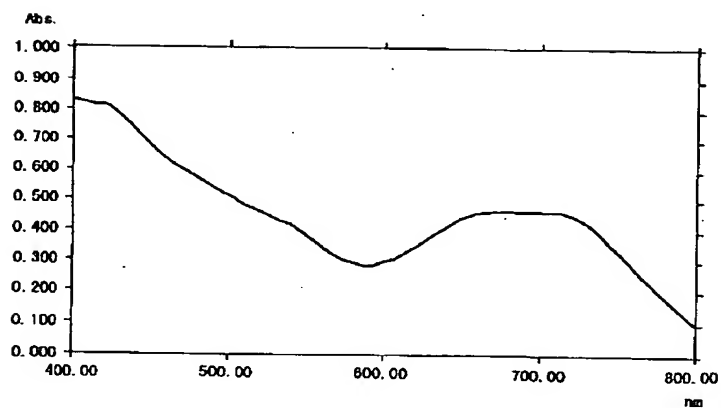
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 廣瀬 英一  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 高田 北斗  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14  
5H032 AA06 AS16 EE02 EE20